

JP2003034531

Publication Title:

METALLIC OXIDE HAVING SHAPE OF NANOTUBE OR NANOWIRE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metallic oxide having the shape of a nanotube or a nanowire and a large specific area and a method for producing the same, and also provide a titanium dioxide in an anatase phase which has a high photocatalytic capacity and a high specific area due to the shape of a nanotube, and a titanium dioxide or the like having a high dye-sensitized capacity and an electron transport capacity, and further, provide a highly active catalyst or a catalyst carrier, an electronic material, an optical material or the like, each having a nanotube or nanowire shape.

SOLUTION: A metallic compound or its organic solvent solution and a surfactant are brought into contact with water, and subjected to mixing and solidifying, thus forming the metallic oxide having a nanotube or nanowire shape.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34531

(P2003-34531A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	Z 4 G 0 0 2
C 0 1 B 13/32		C 0 1 B 13/32	4 G 0 4 2
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	A 4 G 0 4 7
C 0 1 G 17/02		C 0 1 G 17/02	4 G 0 4 8
19/02		19/02	A 4 G 0 7 6
審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-150030 (P2001-150030)

(22) 出願日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(31) 優先権主張番号 特願2000-149038 (P2000-149038)

(32) 優先日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-143930 (P2001-143930)

(32) 優先日 平成13年5月14日 (2001.5.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 足立 基齊

兵庫県神戸市東灘区住吉台38-1

(72) 発明者 吉川 暹

大阪府池田市五月丘2丁目6-29

(72) 発明者 原田 誠

滋賀県大津市大谷町2-14

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

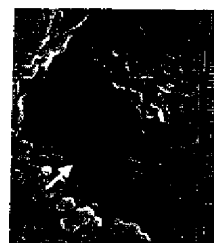
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有し、比表面積が大きな金属酸化物と、それらの製造方法を提供する。また、ナノチューブ形状を有するため高比表面積であって、光触媒活性の高いアナターゼ相の二酸化チタンや、高い色素増感能力と電子伝達能力を有する二酸化チタン等も提供する。さらには、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物であって、高活性な触媒あるいは触媒担体、電子材料、光材料等も提供する。

【解決手段】 金属化合物あるいはその有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化することで、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属化合物あるいはその有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化することを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項2】 金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤と水、あるいは界面活性剤の水溶液とを混合して固化することを特徴とする請求項1記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項3】 金属アルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化することを特徴とする請求項1記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項4】 金属アルコキシドが、原子量が30以上で価電子数が4の金属のアルコキシド、または価電子数が3の金属のアルコキシドであることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項5】 金属アルコキシドが、価電子数4のTi, Ce, Hf, Sn, Zr, Geあるいは価電子数3のFeのうちのいずれか1種であることを特徴とする請求項4記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項6】 金属アルコキシドが、価電子数4の金属のアルコキシドの異なる2種、または価電子数4の金属のアルコキシドのいずれか1種と価電子数3あるいは2の金属のアルコキシドのいずれか1種との混合物であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項7】 請求項6に記載の製造方法において、金属アルコキシドの混合比を変化させることを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項8】 請求項6または7に記載の製造方法において、金属アルコキシドが、価電子数4のSi, Ti, Ce, Hf, Sn, Zr, Geのアルコキシドの異なる2種、またはそのいずれか1種と価電子数3のFeあるいは価電子数2のZnのいずれか1種のアルコキシドとの混合物であることを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項9】 金属アルコキシドのアルコキシル基が、炭素数1～6のトリまたはテトラアルコキシル基であることを特徴とする請求項1ないし8いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項10】 有機溶媒は、ジケトン化合物であることを特徴とする請求項1ないし9いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物

の製造方法。

【請求項11】 界面活性剤が、陽イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1ないし10いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項12】 陽イオン界面活性剤が、脂肪族アミン塩である請求項11記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項13】 金属アルコキシドと界面活性剤のモル比を0.5:1～8:1とすることを特徴とする請求項1ないし12いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項14】 283～373Kの温度で、0.1～500時間の条件で固化することを特徴とする請求項1ないし13いずれかに記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項15】 請求項4ないし14いずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合して固化するとき、界面活性剤の水溶液のpHが2～5であり、濃度が0.5mol/l以下であることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項16】 請求項4ないし14いずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合して固化するとき、チタニウムアルコキシドと界面活性剤のモル比を4:1とすることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項17】 請求項4ないし14いずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化するとき、モル分率でH₂O/Tiが2以下となるように水を混合することを特徴とするナノワイヤー形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項18】 請求項4ないし14いずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化するとき、モル分率でH₂O/Tiが4以上となるように水を混合することを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項19】 請求項18記載の製造方法において、モル分率でH₂O/Tiを4以上で調整することで、ナノチューブ形状の二酸化チタンの壁厚を制御することを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法。

【請求項20】 請求項1ないし19いずれかの製造方

法で製造された固化物に、焼成処理を施すことを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項21】 請求項20の製造方法において、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、473～873Kの温度で、0.5～100時間焼成することを特徴とするナノチューブ形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項22】 請求項21の製造方法において、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、573～623Kの温度で、15～24時間焼成することを特徴とするナノチューブ形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項23】 請求項21の製造方法において、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、750～800Kの温度で、0.5～4時間焼成することを特徴とするナノチューブ形状を有する金属酸化物の製造方法。

【請求項24】 請求項1ないし23いずれかの方法によって製造された、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物。

【請求項25】 請求項24記載の金属酸化物であって、光触媒活性が高い二酸化チタンであることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタン。

【請求項26】 請求項25記載のナノチューブ形状を有する二酸化チタンが集合したメソポア構造を有する光触媒活性の高い二酸化チタン。

【請求項27】 請求項24記載の金属酸化物であって、高い色素増感能力と電子伝達能力を有することを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物。

【請求項28】 請求項27記載のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物を用いたことを特徴とする色素増感太陽電池用電極。

【請求項29】 請求項24記載の金属酸化物であって、触媒あるいは触媒担体として用いることを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有し、比表面積が大きな金属酸化物と、それらの製造方法に関するものである。また、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物であって、高活性な触媒や触媒担体、電子材料、光材料等に関するものである。さらに、この出願の発明は、ナノチューブ形状を有するため高比表面積であって、光触媒活性の高いアナ

ターゼ相の二酸化チタン、さらには高い色素増感能力と電子伝達能力を有する二酸化チタン等に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】二酸化チタンは、優れた紫外線吸収性および吸着性等の特性を有することから、従来より、顔料、塗料、化粧料、紫外線遮断材、触媒、触媒担体および各種のエレクトロニクス材料等に利用されている。さらに、最近では、二酸化チタンそのものが持つ光触媒活性に大きな関心が寄せられている。二酸化チタンの優れた光触媒活性は、有害有機物の分解、大気汚染物質の除去、殺菌・抗菌等を目的として実用化されている。

【0003】このような二酸化チタンの光触媒活性については、ルチル相よりもアナターゼ相のものが高いことが知られており、さらに二酸化チタンの光触媒特性を向上させる方法として、二酸化チタンの比表面積を増大させることが検討されている。たとえば、二酸化チタンをナノスケールの微粒子あるいは結晶としたり、薄片状、チューブ状あるいは多孔質体とすること等の多くの試みがなされている。

【0004】たとえば、比表面積の増大を目的として、結晶性の二酸化チタン粉末をアルカリ処理することでナノチューブ形状の二酸化チタン結晶を製造する提案（特願平9-255578）等がある。しかしながら、これまでに提案されている二酸化チタンの場合には、比表面積と光触媒活性は実用的に満足できるものではないという問題があった。

【0005】一方で、二酸化チタン以外の金属酸化物におけるナノスケールの材料としては、微細な球状の粒子が一般的に利用されている。しかしながら、たとえば、比表面積の増大を考慮する場合等に用いるナノスケールの金属酸化物としては、球状の粒子よりもワイヤー状、さらにはチューブ状であることが効果的であるといえる。そして、二酸化チタン以外の金属酸化物についてもナノチューブ形状のものが実現されれば、さまざまな応用技術への発展が期待できる。しかしながら、ほとんどの金属酸化物について、ナノスケールのチューブ状あるいはワイヤー状に製造する技術は知られていなかった。

【0006】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、比表面積が大きく、光触媒活性の高い二酸化チタンを製造することができる新規な方法と、この方法により得られる二酸化チタンを提供することを課題としている。さらに、この出願の発明は、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有し、比表面積が大きな金属酸化物と、それらの製造方法をも提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発

明を提供する。

【0008】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、金属化合物あるいはその有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化することを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法を提供する。

【0009】また、この出願の発明は、上記のナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法において、第2には、金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤と水、あるいは界面活性剤の水溶液とを混合して固化することを特徴とする製造方法を、第3には、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化することを特徴とする製造方法を提供する。

【0010】そしてこの出願の発明は、上記いずれかのナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法において、第4には、金属アルコキシドが、原子量が30以上で価電子数が4の金属のアルコキシド、または価電子数が3の金属のアルコキシドであることを特徴とする製造方法を、第5には、その金属アルコキシドが、価電子数4のTi, Ce, Hf, Sn, Zr, Geあるいは価電子数3のFeのうちのいずれか1種であることを特徴とする製造方法を、第6には、金属アルコキシドが、価電子数4の金属のアルコキシドの異なる2種、または価電子数4の金属のアルコキシドのいずれか1種と価電子数3あるいは2の金属のアルコキシドのいずれか1種との混合物であることを特徴とする製造方法を、第7には、その金属アルコキシドの混合比を変化させることを特徴とする製造方法を、第8には、その金属アルコキシドが、価電子数4のSi, Ti, Ce, Hf, Sn, Zr, Geのアルコキシドの異なる2種、またはそのいずれか1種と価電子数3のFeあるいは価電子数2のZnのいずれか1種のアルコキシドとの混合物であることを特徴とする製造方法を提供する。さらに、第9には、金属アルコキシドのアルコキシル基が、炭素数1～6のトリまたはテトラアルコキシル基であることを特徴とする製造方法を、第10には、有機溶媒が、ジケトン化合物であることを特徴とする製造方法を、第11には、界面活性剤が、陽イオン界面活性剤であることを特徴とする製造方法を、第12には、その陽イオン界面活性剤が、脂肪族アミン塩である製造方法を、第13には、金属アルコキシドと界面活性剤のモル比を0.5:1～8:1とすることを特徴とする製造方法を、第14には、283～373Kの温度で、0.1～500時間の条件で固化することを特徴とする製造方法を提供する。

【0011】一方で、この出願の発明は、上記第4ないし第14いずれかの発明の製造方法において、第15には、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活

性剤の水溶液とを混合して固化するとき、界面活性剤の水溶液のpHが2～5であり、濃度が0.5mol/l以下であることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法を、第16には、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合して固化するとき、チタニウムアルコキシドと界面活性剤のモル比を4:1とすることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法を、第17には、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化するとき、モル分率で H_2O/Ti が2以下となるように水を混合することを特徴とするナノワイヤー形状を有する二酸化チタンの製造方法を、第18には、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであり、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合して固化するとき、モル分率で H_2O/Ti が4以上となるように水を混合することを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法を、第19には、そのモル分率で H_2O/Ti を4以上で調整することで、ナノチューブ形状の二酸化チタンの壁厚を制御することを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンの製造方法を提供する。

【0012】加えてこの出願の発明は、第20には、上記いずれかの製造方法で製造された固化物に、焼成処理を施すことを特徴とするナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法等も提供する。

【0013】また、この出願の発明は、上記第20の発明の製造方法において、第21には、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、473～873Kの温度で、0.5～100時間焼成することを特徴とする製造方法を、第22には、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、573～623Kの温度で、15～24時間焼成することを特徴とする製造方法を、第23には、固化物がナノチューブ形状を有する二酸化チタンであるとき、750～800Kの温度で、0.5～4時間焼成することを特徴とするナノチューブ形状を有する金属酸化物の製造方法を提供する。

【0014】他方で、この出願の発明は、第24には、上記いずれかの方法によって製造された、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物等も提供する。そして、この出願の発明は、上記の金属酸化物であって、第25には、光触媒活性が高い二酸化チタンであることを特徴とするナノチューブ形状を有する二酸化チタンや、第26には、そのナノチューブ形状を有する二酸化チタンが集合したメソポア構造を有する光触媒活性の高い二酸化チタンや、第27には、高い色素増感能力と電子伝達能力を有することを特徴とするナノチュー

ブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物や、第28には、そのナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物を用いたことを特徴とする色素増感太陽電池用電極、第29には、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物であって、高い性能の触媒あるいは触媒担体として用いることを特徴とする金属酸化物等を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0016】まず、この出願の発明が提供するナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法は、金属化合物あるいはその有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化することを特徴としている。

【0017】出発物質としての金属化合物は、水との反応で水酸化物に変換される金属ハロゲン化物、各種の金属塩等の溶液を用いることができるが、なかでも、金属アルコキシドが出発物質として推奨される。

【0018】この金属アルコキシドとしては、原子量が30以上で価電子数が4の金属のアルコキシド、または価電子数が3の金属のアルコキシドを単独で用いることができる。この場合、用いた金属の酸化物を、ナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状のものとして製造することができる。また一方で、金属アルコキシドとして2種以上の金属のアルコキシドを用いることなども可能である。この場合、価電子数4の金属のアルコキシドを少なくとも1種用いればよく、たとえば、価電子数4の金属のアルコキシドの異なる2種、または価電子数4の金属のアルコキシドのいずれか1種と価電子数3あるいは2の金属のアルコキシドのいずれか1種とを組み合わせることなどが例示される。2種以上のアルコキシドを混合して用いる場合には、前記のような単独系において製造されるそれぞれの金属酸化物の混合物ではなく、用いた金属の複合酸化物を、ナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状のものとして製造することができる。このような金属元素Mとしては、具体的には、たとえば、価電子数が4のSi、Ti、Ce、Hf、Sn、Zr、Ge、価電子数が3のFeあるいは価電子数が2のZn等を例示することができる。なお、価電子数が4で原子量が28のSiを単独で用いてナノチューブ形状のシリカ(SiO₂)を製造することについては、この出願の発明者らにより既に公知とされているため、この出願の発明においては対象としていない。

【0019】これらの金属アルコキシドは、金属元素をM、アルコキシル基をORとすると、一般式、M(OR)₄、M(OR)₃、M(OR)₂として表される各種のものをを用いることができる。アルコキシル基ORを構成する有機基Rとしては、たとえば、炭素数1～25の

アルキル基等であってよく、中でも炭素数1～6の、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の低級アルキル基であることが好ましい。これらは同一のものであっても異なるものであってもよい。この出願の発明においては、有機基Rが同一の、たとえば、炭素数1～6のトリまたはテトラアルコキシル基であることが好ましい例として示される。より具体的には、金属アルコキシドとして、例えば、Ti(OiPr)₄、Ce(ONBu)₄、Hf(ONBu)₄や、Fe(OCH(CH₃)CH₂OCH₃)₃を用いることなどが例示される。アルコキシル基の炭素数は、大きすぎると加水分解の反応性が低くなりすぎるために好ましくない。

【0020】上記の金属アルコキシドを溶解する有機溶媒としては、アルコールや多座配位子化合物等を用いることが例示される。多座配位子化合物としては、たとえば、ビアセチル、ベンジル、アセチルアセトン等のジケトン化合物が好適な例として示される。特に、アセチルアセトンを用いることが好ましい。これらの多座配位子化合物等は、単独で用いてもよいし、イソプロピルアルコール、メトキシプロパノール、ブタノール等のアルコールと混合して用いてもよい。この有機溶媒中に金属アルコキシドを、モル比が、有機溶媒：金属アルコキシドとして、5：1～1：1.5、より好ましくは、1：1ないしはその付近となるように溶解させる。この金属アルコキシド溶液中でアルコキシドは安定化し、後の加水分解反応の速度調整が容易になる。

【0021】界面活性剤は、この出願の発明の金属酸化物において特徴的なナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状の形成に極めて重要な役割を担うものである。この界面活性剤としては、各種のものを選択することができるが、好適には、陽イオン界面活性剤を用いることができる。なかでも、脂肪族アミン塩を用いることが好ましい。たとえば、炭素数8～20の1級アミンとしての脂肪族アミン塩などが例示される。より具体的には、たとえば、ラウリルアミン塩酸塩等である。

【0022】この出願の発明においては、上記の金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤と、水とを接触させて混合して固化させるが、その手段としては、次の2通りを考慮することができる。まず1つは、金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合する方法である。そしてもう1つは、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に、水を混合する方法である。

【0023】このようにして調整される混合溶液において、金属アルコキシドおよび界面活性剤は、各々、次のような挙動を示す。金属アルコキシドについては、

(a) 加水分解反応および重縮合反応が進行し、ゾルまたはゲル化して金属酸化物を形成する。このゾルまたはゲルが固化することで固形体を得ることができる。界面

活性剤については、混合溶液中で自由エネルギーが最小となるように (b) 分子集合体を形成する。この分子集合体は、界面活性剤の疎水部が小さい場合に球形となり、疎水部が大きい場合にラメラ構造の平板状となり、そして、疎水部の大きさがこれらの中間である場合に棒状の集合体となる。そして、金属アルコキシドと界面活性剤が接触した場合には、(c) 金属イオンが界面活性剤の親水部に付着して複合体を形成する。この発明の方法においては、以上の3つのどれが優位に作用するかにより、得られる金属酸化物の形状が決定されることになる。

【0024】すなわち、たとえば、まず、界面活性剤1分子と金属アルコキシドの1分子が対応した複合体を形成すると、界面活性剤の疎水部と親水部のバランスが崩れ、界面活性剤は疎水部を中心にした棒状の集合体となる。そして引き続きこの棒状体の表面において金属アルコキシドの縮重合反応が進行することで、チューブ形状の金属酸化物が形成されることが考えられる。

【0025】また一方で、加水分解した金属アルコキシド同士の縮重合反応が先行すると、まず粒子状の金属酸化物が形成される。そして界面活性剤は、形成された粒子のある特定の面に選択的に吸着してその面の成長を妨げるため、粒子の吸着のない面あるいは少ない面が成長してナノワイヤー形状の金属酸化物が形成されることが考えられる。このようにアルコキシドと界面活性剤の複合体形成と、加水分解したアルコキシドの重合反応のどちらが優勢かによって、アルコキシドが界面活性剤と円筒形の組織を作るかアルコキシド同士で粒子を形成するかが分かれ、得られる金属酸化物の形状がナノチューブあるいはナノワイヤー形状に決定されることになる。これらの金属酸化物の中には粒状の組成物が含まれることもある。

【0026】得られる金属酸化物の形状の制御は、対象とする金属ごとによって異なるため一概には言えないが、たとえば、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドである場合には、チタニウムアルコキシド、界面活性剤および水の混合の手段として、金属アルコキシドの有機溶媒溶液と、界面活性剤の水溶液とを混合する方法を採用することで、ナノチューブ形状の二酸化チタンを得ることができる。この場合、界面活性剤の水溶液はpHが0～12、濃度が2mol/l以下であればよいが、より好適には、pHを2～5、濃度を0.5mol/l以下に調整して安定させた水溶液を用いることが好ましい。pHを調整する場合は、たとえば、塩酸や水酸化ナトリウムなどを用いることができる。

【0027】一方の、チタニウムアルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解し、ついで水を混合する方法については、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に界面活性剤を溶解した有機溶液に混合する水の量を、モル分率で H_2O/Ti が2以下と微量になるように調整するこ

とでナノワイヤー形状を有する二酸化チタンを得ることができる。また、有機溶液に混合する水の量を、モル分率で H_2O/Ti が4以上となるようにすることでナノチューブ形状の二酸化チタンを得ることができる。さらに H_2O/Ti が4以上8程度以下の範囲では、混合する水の量を増加させるにつれてナノチューブ形状の二酸化チタンの壁厚を増大させることができる。

【0028】以上の金属アルコキシド、界面活性剤、水の混合において、金属アルコキシドと界面活性剤の混合比は、反応の進行および混合溶液の固化時間に影響を与える。この出願の発明においては、金属アルコキシドと界面活性剤のモル比は、金属アルコキシド：界面活性剤として、0.1：1～30：1、より好ましくは0.5：1～8：1の範囲で考慮することができる。たとえば、金属アルコキシドがチタニウムアルコキシドであって、界面活性剤を水溶液として混合する方法を採用する場合を例に具体的に説明すると、モル比が0.5：1～16：1の範囲で好適にチタニアナノチューブを製造することができる。チタニウムアルコキシドの比が多い場合は時間がかかり、チタニウムアルコキシドの比が少ない場合には得られるチタニアナノチューブの量が少なくなる。これらを考慮すると、チタニウムアルコキシドと界面活性剤のモル比を3：1～5：1とすることが効率がよくて好ましく、4：1もしくはその付近となるように混合することが最適な例として示される。このように、混合比が上記範囲外であったり、また水が多すぎたりすると、加水分解および重縮合反応の進行が速すぎて均質な固形体が得られなかったり、逆に、固化の時間がかかりすぎる等の不都合が生じる場合がある。

【0029】なお、この出願の発明の方法において、製造された金属酸化物の固化体中に存在する界面活性剤は、具体的には、たとえば、イソプロピルアルコール等のアルコール、THF、ジオキサン等で洗浄することで除去することができる。

【0030】また、固化反応により生成された固化体、あるいは前記の通り、アルコール等によって洗浄して界面活性剤を除去した固化体については、自然乾燥ないし風乾されてもよいし、あるいは通常の意味での加熱乾燥が行われてもよい。従って、この発明の方法においては、「固化」には、これらの乾燥が包含されている。

【0031】そして、この出願の発明においては、固化の条件を、283～373Kで、0.1～500時間とするようにしている。混合溶液における金属アルコキシドおよび界面活性剤の反応は、金属の種類や各種の条件によってその進行度合いは様々に変化するため、より好適な固化の条件として、313～373Kで0.5～300時間とすることが例示される。具体的には、たとえば、金属がTi、ZrまたはHfの場合は、333～373K、より好適には353Kで24時間とすることが望ましい。金属がCeの場合は、333～373Kで2

40時間程度、SnあるいはGeの場合には313～353Kで0.5時間程度とすることが望ましい。なお、この発明においては、上記の金属の酸化物を、単独の酸化物としてだけではなく複合酸化物としても、ナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状に製造することができる。この場合の複合酸化物は、それぞれ単独系で得られる金属酸化物の結晶構造とは異なる結晶構造を有している。これは、単独の金属酸化物の結晶構造において、その金属元素が他の金属元素で置換されることで変化して得られる結晶構造であると考えられる。この出願の発明の方法は、このような結晶構造の変化を373K以下、さらには353K以下の低温で実現することも可能とされている。これによって、より効率的に、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物を得ることができる。

【0032】この出願の第16ないし第19の発明が提供するナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有する金属酸化物の製造方法は、上記いずれかの発明において、固化で得られた固形物に、焼成処理を施すことを特徴としている。すなわち、固化によって得られたナノチューブあるいはナノワイヤー形状の金属酸化物は結晶として得られるが、なかには非晶質相が混在している。そのため、焼成処理を施し、非晶質相を結晶に転移させる。

【0033】たとえば、金属アルコキシドとしてチタニウムアルコキシドを用いた場合には、上記の方法によって得られる固化体としてのナノチューブ形状の二酸化チタンは主にアナターゼ相として得られるが、なかには非晶質相が混在している。そのため、473～873Kで、0.5～100時間の焼成処理を施すことで、ナノチューブ形状の二酸化チタンの非晶質相をアナターゼ相に転移させることが示される。この場合、焼成処理温度が473K程度よりも低くなると、非晶質相からアナターゼ相への転移が起こりにくいため好ましくない。また、焼成処理温度が873K程度よりも高くなると、アナターゼ相からさらにルチル相へ転移してしまうため好ましくない。また、上記範囲内であっても、高温で長時間の焼成処理は好ましくない場合がある。望ましくは、573～623Kで15～24時間、たとえば600Kで24時間、あるいは、750～800Kで0.5～4時間、たとえば773Kで3時間等の焼成処理を施すことが示される。これによって、二酸化チタンの結晶形態を、効率よく非晶質相からアナターゼ相へと転移させることができる。すなわち、より光学活性の優れたナノチューブ形状の二酸化チタンを実現することが可能となる。

【0034】この出願の第24ないし第27の発明が提供する金属酸化物は、上記いずれかの方法によって製造され、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有している。この金属酸化物は、出発材料の金属アルコキシド

として、原子量が30以上で価電子数が4または価電子数が3のいずれかの金属のアルコキシドを単独で用いた場合には、その金属の単独系の酸化物をナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状のものとして得ることができる。また金属アルコキシドとして、2種以上の金属アルコキシドを用いた場合には、おのおのの単独系において得られる金属酸化物の混合物ではなく、それら金属の複合酸化物を、ナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状のものとして得ることができる。この場合の金属酸化物において特徴的なことは、それぞれの単独系で得られた金属酸化物には見られない結晶構造を有していることである。

【0035】以上のようなこの出願の発明の金属酸化物は、ナノチューブあるいはナノワイヤーという特徴的な形状を有し、表面積が広く、大きさがナノサイズの微小な結晶である。なかでも、この出願の第25の発明が提供するナノチューブ形状を有する二酸化チタンは、そのナノチューブ形状のため比表面積が大きく、また光触媒の活性が高いアナターゼ相からなることを特徴としている。また、この出願の第26の発明が提供する二酸化チタンは、そのナノチューブ体が集合したメソポア構造を有し、光触媒の活性がさらに高いことを特徴としている。すなわち、この出願の発明の方法により製造されるナノチューブ形状を有する二酸化チタンおよびその集合体は、粉末の二酸化チタン結晶に比べて比表面積が非常に大きく、アナターゼ相であるため、高い光触媒活性を示す。これらを利用することによって、有害ガスの分解、大気汚染の除去、殺菌および抗菌などの機能材料として有用な光触媒活性材料が提供される。

【0036】また、この出願の発明が提供するナノチューブ形状を有する二酸化チタンは、高い色素増感能力と電子伝達能力を有することを特徴としており、太陽電池などの電極材料として使用することが可能となる。たとえば、色素増感太陽電池において、導電性薄膜付きガラスの導電性薄膜上にこの出願の発明のナノチューブ形状を有する二酸化チタンを塗布してチタニア層を形成し、そのチタニア層に色素を担持させてチタニア電極を構成することで、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する際の光電変換効率を向上させることが可能とされる。

【0037】また、金属アルコキシドとして錫のアルコキシドを用いた場合には、金属酸化物として酸化錫(SnO_2)が得られる。酸化錫は、最近になって湿式太陽光発電の電極材料であるチタニア膜に変わる効率的な膜形成材料として注目されてきており、この出願の発明により提供されるナノワイヤー状の酸化錫はその膜構成材料として最適な形状を有するものとして利用が期待できる。

【0038】上記の二酸化チタン、二酸化スズ等は半導体特性を示すことから、たとえば電子伝達特性に優れた

ナノワイヤーを製造し、異種の2本のナノワイヤーの接点をpn接合として機能させることで、トランジスタのように整流特性を有する材料が実現される。

【0039】さらに、金属アルコキシドとしてセシウムアルコキシドを用いた場合には、金属酸化物としてセリア(CeO_2)が得られる。セリアは、 NO_x 等の自動車排ガス処理における高効率触媒、一般的な酸化・還元触媒、さらには次世代エネルギーとして注目されている燃料電池のメタンから水素を取り出す触媒等としての利用が期待される材料である。たとえばこの出願の発明のナノチューブ形状のセリアは、大きな比表面積が得られ、そのような酸化還元触媒等の機能材料として有用である。加えて、銅、イットリウム等の元素をドーピングすることでより優れた酸化還元触媒が実現される。

【0040】以上のように詳しく例示したもの以外にも、この出願の発明により製造されるナノチューブ形状を有する金属酸化物は、たとえば、その毛管凝縮作用を利用することで気相中の微量の成分を吸着除去する機能を備え持つことになり、防臭剤等として応用することができる。また、その内壁を修飾することにより水素吸蔵能力を付与する等といった応用も期待される。

【0041】さらに、ナノスケールの材料を規則正しく配列すると光の波長変換がおこることから、この出願の発明のナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状の金属酸化物を非線形光学材料として利用することもできる。また、この金属酸化物自身の持つ光学特性による色材としての利用など、各種光学材料としての利用も可能である。このように、この出願の発明のナノチューブ形状あるいはナノワイヤー形状の金属酸化物によって、電子伝導性、磁性、光学特性、化学触媒特性等の各種の特性に基づいた種々の応用が期待される。

【0042】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0043】

【実施例】(実施例1) チタニウムアルコキシドとして、テトライソプロピルオルトチタネート(TIPT)を、有機溶媒として、アセチルアセトン(acac)を、界面活性剤として、ラウリルアミン塩酸塩(LAHC)を用い、チタニアナノチューブを作製した。

【0044】acacとTIPTをモル比1:1で混合し、TIPT溶液とした。LAHCは0.1Mに調整し、LAHC水溶液とした。このLAHC水溶液のpHは、4.5とした。

【0045】TIPT溶液とLAHC水溶液を、モル比4:1で混合し、353Kで加水分解および重縮反応を進行させて、固形物とした。TIPT溶液とLAHC水溶液の混合溶液は、以下のように変化した。

【0046】混合溶液は、反応前は黄色の透明な液体であったが、反応開始から2時間後にゲル状となり、3～

4時間後には再びゾル状になった。さらに、約24時間後には、溶液は水分がなくなり、薄く透明な上澄み層を有するゼラチン状の析出物となった。その後72時間までは、そのままの状態を保つことが確認された。

【0047】混合溶液中に得られたチタニアナノチューブの特性を、X線小角散乱(SAXS)によって調べた。図1aに、反応開始から1時間、3時間および25時間後の混合溶液の状態を、SAXSにより測定した結果を示した。図中のアルファベットD、 D_i 、Lは、それぞれ、チタニアナノチューブの外径、内径、長さを示している。e、dは、共軸二重円筒を想定したときの電子密度分布に関するパラメータであり、 $(\rho_2 - \rho_1) / (\rho_2 - \rho_s)$ で表される。ここで、 ρ_s 、 ρ_1 、 ρ_2 は、それぞれ、溶媒としての水、内部核、親水殻の電子密度を示している。

【0048】TIPTを添加する前のLAHC水溶液を0.1Mに希釈した中には、球状の集合体が観察されていた。しかしながら、TIPTを添加して加水分解および重縮反応を開始させてから1時間後には、混合溶液中に、内径4.4nm、外径6.8nmの円筒状の集合体が形成されているのが確認された。円筒という形状は測定時間中保たれていたが、反応開始後3～25時間では、円筒の長さは保たれたまま、円筒の径が大きくなるのが確認された。そして、反応開始から25時間後の円筒状の生成物の形状は、内径6.9nm、外径9.3nmおよび長さ35nmであった。

【0049】この出願の発明者らが界面活性剤を鋳型としてシリカナノチューブを形成させたときは、反応時間と共にシリカナノチューブ円筒の長さは増大し、直径は一定で変化しなかった。界面活性剤を鋳型としてナノチューブ体を形成させるという同様な手法をとっているにもかかわらず、ナノチューブ体が形成される際の特徴的な点は、チタニアナノチューブとシリカナノチューブとは全く異なることが確認された。

【0050】もう一つの特徴的な点として、チタニアナノチューブ壁の厚さは、円筒径が変化しても常に約1.2nmであった。その後、48時間までは、反応溶液のSAXSパターンには何の変化も見られなかった。そのため、反応開始から48時間および72時間後のSAXS測定の結果からフラクタル分析を行い、その結果を図1bに示した。

【0051】48時間および72時間後の溶液試料について、傾きが-4のフラクタル次元が得られたが、これは平滑な表面を持つ固体が形成されたことを示している。この平滑表面の特性長さは9nmであった。平滑表面の特性長さが9nmよりも長い範囲のフラクタル次元は-2.7で、この値はクラスターと単量体が拡散律速で凝集する際にのみに見られる値であり、ゲルが溶液へと再溶解することに一致している。

【0052】以上のことから、チタニウムアルコキシド

溶液と、界面活性剤の水溶液を混合し、固化させることで、チタニアナノチューブが得られることが確認された。

【実施例2】実施例1で、反応開始から48時間後のゼラチン状の析出物を乾燥させたものを試料Aとした。また、623K、773Kで焼成したものを、それぞれ、試料Bおよび試料Cとした。

<1> 試料A～Cについて、フラクタル分析を行った。その結果を、図1bに併せて示した。

【0053】乾燥させた試料Aの分析結果は、反応開始から48時間後の試料の分析結果と一致した。623Kおよび773Kで焼成した試料Bおよび試料Cの分析結果からは、平滑な固相表面の領域がおおよそ16nmにまで増大していることがわかった。これは、焼成によって、チタニアナノチューブが凝集体を形成したことを示している。

【0054】乾燥させた試料Aの透過型電子顕微鏡(TEM)像を、図2aに示した。乾燥させた試料Aには、単体のナノチューブ体が存在していることが確認された。このナノチューブ体の直径は約12nmで、長さは約250nmであった。

【0055】773Kで焼成した試料CのTEM像を図2bに示した。試料Cにもまた、直径6.5～16nmで長さが約50～300nmの、ランダムな形状のチタニアナノチューブが、単体として、あるいは集合体として存在していることが確認された。単体として存在するチタニアナノチューブは、形状が長いことも確認された。直径の大きいナノチューブ体は、ほとんどが単体のナノチューブが集合してできたものであると考えられる。

【0056】これらのTEM像からは、1本のナノチューブ体の中央の軸部分が白く、その両端が黒く表われており、チューブ形状が形成されていることがよく分かる。773Kで焼成した試料Cの走査型電子顕微鏡(SEM)像を図2cに示した。SEM像からも、チタニアのナノサイズチューブ体が形成されていることが確認された。

<2> 図3に、試料Aおよび試料CのX線回折(XRD)の結果を示した。図中の記号：↓は、アナターゼ相の回折ピークを示している。XRDパターンからは、試料Aおよび試料Cのチタニアナノチューブの結晶構造が、アナターゼ相であることが確認された。試料Aの回折ピーク幅は広がりがあるが、試料Cのピークは鋭いことがわかった。すなわち、773Kでの焼成により、チ

タニアナノチューブ内の非晶質相の部分がアナターゼ相へ転移したことがわかった。

<3> 623Kで焼成した試料BのBET法による窒素吸着等温線を、図4aに示した。図中の、●は窒素の吸着過程を、○は窒素の脱着過程を示している。吸着等温線のヒステリシスから、試料Bは、メソポーラスな構造であることが確認された。BET法から、試料Bの比表面積は115m²/gであり、空孔体積は0.243ml/gであることがわかった。

【0057】この試料Bの空孔径分布を、Dollimore & Heal法によって求め、その結果を図4bに示した。試料B中に観察された空孔半径の分布ピークは、2.65～3.60nmであった。これらの空孔ピーク径は、図2bに示したTEM像から得られたチタニアナノチューブの内径と近い値であることがわかった。

【0058】以上のことから、チタニアナノチューブを焼成することで、結晶構造がアナターゼ相に転移すること、また、メソポーラスな構造のチタニアが形成されることが確認された。

【実施例3】実施例1で得られたゼラチン状の析出物を、イソプロピルアルコールで洗浄して界面活性剤を取り除き、めのう乳鉢で粉碎した。

【0059】これを表1に示した条件で焼成し、光活性触媒性能の評価を行った。ただし、試料4～6は、HClあるいはNaOHを用いて界面活性剤の水溶液のpHを調整した。

【0060】チタニアナノチューブの光活性触媒性能の評価は、粉末状のチタニアナノチューブを、KI水溶液中にマグネチックスターラーを用いて懸濁させたときの、I₃⁻の生成速度を測定することで評価した。I₃⁻は、波長365nmの紫外線をKI水溶液に照射したときに、2I⁻→I₂+2e⁻、I₂+I⁻→I₃⁻の反応によって発生する。すなわち、チタニアナノチューブが高い光学活性を示すほど、I₃⁻の生成が促進されることになる。I₃⁻は、波長353nmと288nmに大きな吸光を持つが、I₂およびI⁻はこれらの光を吸収しないため、353nmと288nm光の吸光度を測定することでI₃⁻の生成速度を測定することができる。

【0061】粉末にしたチタニアナノチューブは、0.05gTiO₂/10mlKIとなるようにKI水溶液中に懸濁させた。I₃⁻の生成速度は、波長288nmの吸光度を測定することで得た。

【0062】

【表1】

no.	pH	焼成条件		評価
		温度(K)	時間(h)	
1	4.5	923	4	×
2	4.5	773	6	△
3	4.5	773	4	○
4	2	773	4	○
5	9	773	4	×
6	12	773	4	×
7	4.5	673	48	△
8	4.5	623	120	○
9	4.5	623	24	◎
10	4.5	573	24	◎
11	4.5	473	24	○
12	4.5	353	0	△

※ 評価欄の記号は、市販の酸化チタン粉末の光触媒性能との比較であり

◎ : 大変優れている
 ○ : 優れている
 △ : 同程度
 × : 劣る

【0063】チタニアナノチューブの光活性触媒性能の評価も、あわせて表1に記した。また、試料1、2、7、8および9については、吸光度の測定の結果を、日本触媒学会の標準チタニア粒子(JRC-TIO-4)と共に図5に示した。

【0064】473～773Kでの適切な焼成により、チタニアナノチューブ粉末の光活性触媒性能を高められることが確認された。特に、573Kで24時間焼成した試料10のチタニアナノチューブ粉末の光活性触媒性能が最も優れており、 I_3^- の酸化速度が標準試料のJRC-TIO-4よりも3倍も速くなることが確認された。これは、ナノチューブ形状を有するために比表面積が拡大されたこと、適切な焼成処理によりチタニアナノチューブの結晶相をアナターゼ相に転移することができたためであると考えられる。

【0065】また、界面活性剤の水溶液のpHが酸性の場合は、チタニアナノチューブ粉末の光触媒活性に大きな変化は見られなかったが、pHをアルカリ性にした場合は、チタニアナノチューブ粉末の光触媒活性が著しく低下することが確認された。

【0066】以上のことから、この出願の発明の方法によって、比表面積が大きく、優れた結晶特性の高機能性チタニアナノチューブが製造されることが確認された。(実施例4) 実施例3の試料10と、従来のチタニア粉末の高光活性触媒性能品(ST-01)と、光活性触媒として市販されているチタニア粉末(JRC-1, 3,

4)とを、実施例3と同様にして光触媒活性の評価を行った。その結果を、図6に示した。

【0067】図6より、この出願の発明のナノチューブ形状を有する二酸化チタンは、市販のチタニア粉末はもとより、従来の光触媒活性を有するチタニア粉末よりも高い光触媒活性を有することが確認された。

(実施例5) 表2に示したように、金属アルコキシドとして黒褐色のテトラブトキシセリウム($Ce(O_nBu)_4$)を用い、これを有機溶媒としてのイソプロピルアルコールとメトキシプロパノール(IPA/MP)の混合溶液に0.5mol/kgとなるように溶解し、さらにアセチルアセトン(acac)をセリウムとのモル比で1:1となるように加え、セリウムアルコキシド溶液を調整した。アセチルアセトンを加えると溶液の黒味が増した。界面活性剤としてはラウリルアミン塩酸塩(LAHC)を用い、これを0.1Mの水溶液に調整した。

【0068】このセリウムアルコキシド溶液と界面活性剤の水溶液を、313Kで、セリウムとLAHCのモル比が8:1となるように混合した。この混合溶液は、混合しても液状のままであったが、その後353Kで反応させると5日後にゲル化し、10日後に353Kで乾燥させて固化体とした。この固化体を773Kで4時間焼成して試料13とした。

【0069】

【表2】

試料	金属アルコキシド	有機溶媒	界面活性剤	金属酸化物	形状	結晶系	備考
13	Ce(OnBu) ₄	IPA/MP+acac	LAHC	CeO ₂	ナノチューブ+粒子	立方晶	実施例 5
14	Hf(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	HfO ₂	ナノチューブ	単斜晶	実施例 6
15	Sn(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	SnO ₂	ナノワイヤー+粒子	正方晶	実施例 7
16	Zr(OnBu) ₄	BuOH+acac	LAHC	ZrO ₂	ナノワイヤー	立方晶	実施例 8
17	Ge(OiPr) ₄	IPA+acac	LAHC	GeO ₂	ナノワイヤー	六方晶	実施例 9
18	Fe(OMP) ₄	MP+acac	LAHC	Fe ₂ O ₃	ナノワイヤー	菱面体晶	実施例 10

【0070】図7(a)に試料13のTEM観察の結果を、(b)に窒素吸着等温線を、(c)に試料13の焼成前後のXRD結果を示した。また、その結果を簡単に表2に示した。

【0071】TEM観察の結果、試料13はナノチューブと少量の粒子が生成したものであることが確認された。TEM像は、直径12nm、長さ75nm程度のナノチューブが単独で形成している様子を示したものである。XRDの結果から、試料13は立方晶の二酸化セリウム(CeO₂)であることが確認された。また、乾燥したままの焼成前の試料についても結晶化が見られるが、焼成により結晶化が著しく進行することがわかった。この試料13の窒素吸着等温線は、IUPACの4型に分類され、ヒステリシスも見られることから、試料13にメソ孔が存在することを示し、TEM観察の結果を裏付けるものとなった。なお、BET比表面積は50m²/gであり、市販のセリア(CeO₂)粒子の1m²/gという値より格段に大きいものであった。

(実施例6) 金属アルコキシドとして無色透明のテトラブトキシハフニウム(Hf(OnBu)₄)を用い、これを有機溶媒としてのブタノール(BuOH)溶液に0.5mol/kgとなるように溶解し、さらにアセチルアセトン(acac)をハフニウムとのモル比で1:1となるように加えてハフニウムアルコキシド溶液を調整した。この溶液は、アセチルアセトンを加えると黄色になった。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、ハフニウムとLAHCのモル比が8:1となるように加えて混合した。混合溶液は白濁した。

【0072】その後、353Kで反応させると、2~3時間後にゲル化し、1日後に取り出して353Kで乾燥して固化体とした。その後、この固化体を773Kで4時間焼成し、試料14とした。

【0073】図8(a)(b)に試料14のTEM観察の結果と電子線回折像を、(c)に試料14の焼成前後のXRD結果を示した。また、その結果を簡単に前記表2に示した。

【0074】TEM観察の結果、試料14には、直径15nm、長さ300nm程度の単独のナノチューブの形成が見られた。XRDの結果から、試料14は単斜晶の二酸化ハフニウム(HfO₂)であることが確認され

た。また、試料14は乾燥時には非晶質状態であるが、焼成により結晶化が著しく進行することがわかった。

(実施例7) 金属アルコキシドとして黄色透明のテトラブチルオルトスタネート(Sn(OnBu)₄)を用い、その0.5mol/kgのブタノール(BuOH)の溶液に、アセチルアセトン(acac)を錫とのモル比で1:1となるように加えてた錫アルコキシド溶液を調整した。この溶液はアセチルアセトンを加えても黄色であった。この溶液と、0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、錫とLAHCのモル比が8:1となるように加えて混合すると白色となり、ゲル化した。その後、353Kで4日反応させた後に取り出して353Kで乾燥した。その後、773Kで4時間焼成し、試料15とした。

【0075】図9(a)(b)に試料15のTEM観察の結果と電子線回折像を、(c)に試料15の焼成前後のXRD結果を、(d)に試料15の窒素吸着等温線を示した。また、その結果を簡単に前記表2に示した。

【0076】TEM像から試料15は、少量の粒子と直径15~30nm、長さ300~600nm程度のナノワイヤーが形成したものであることがわかった。電子線回折像およびXRDの結果から、これらの粒子およびナノワイヤーは正方晶の二酸化錫(SnO₂)であることが確認された。また、試料15は、乾燥時にはアモルファス状態であるが、焼成により結晶化が著しく進行することもわかった。また、試料15の吸着等温線はIUPACの2型に分類されて、TEM像のワイヤー形状と合致する結果であった。BET比表面積は、50m²/gであった。

(実施例8) 金属アルコキシドとして無色透明のテトラブトキシジルコニウム(Zr(OnBu)₄)を用い、その0.5mol/kgのブタノール(BuOH)の溶液に、アセチルアセトン(acac)をジルコニウムとのモル比で1:1となるように加えてジルコニウムアルコキシド溶液を調整した。この溶液はアセチルアセトンを加えても黄色であった。この溶液と、0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、ジルコニウムとLAHCのモル比が8:1となるように加えて混合すると白濁した。この混合溶液を353Kで反応させると2~3時間後にゲル化し、1日後に取り出して353Kで乾燥した後、773Kで4時間焼成し、試

料16とした。

【0077】図10(a)(b)に試料16のTEM観察の結果と電子線回折像を、(c)に試料16の焼成前後のXRD結果を示した。また、その結果を簡単に前記表2に示した。

【0078】TEM像から試料16に、直径25nm、長さ500nm程度のナノワイヤーの形成が確認された。電子線回折像およびXRDの結果から、このナノワイヤーは立方晶の二酸化ジルコニウム(ZrO_2)であることがわかった。また、試料16は、乾燥時には非晶質状態であるが、焼成により結晶化が著しく進行することがわかった。

(実施例9) 金属アルコキシドとして無色透明なテトライソプロピルオルトゲルマネート($Ge(OiPr)_4$)を用い、その0.5mol/kgのイソプロピルアルコール(IPA)溶液にアセチルアセトン(acac)をゲルマニウムとのモル比で1:1となるように加えてゲルマニウムアルコキシド溶液を調整した。この溶液は無色透明なままであった。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、ゲルマニウムとLAHCのモル比が8:1となるように加えて混合すると、直ちに白色沈殿が生成した。その後、353Kで3日間反応させた後乾燥させ、773Kで4時間焼成し、試料17とした。

【0079】図11(a)(b)に試料17のTEM像および電子線回折像を、(c)に試料17の焼成前後のXRD結果を、(d)に窒素吸着等温線を示した。試料17のTEM観察の結果、直径20~100nm、長さ500~800nm程度のナノワイヤーの形成が見られた。電子線回折およびXRDの結果から、ナノワイヤーは六方晶の二酸化ゲルマニウム(GeO_2)であることが分かった。また、試料17の結晶化は、焼成前の乾燥の段階で既に起こっていることが分かった。また、試料17の吸着等温線はIUPACの2型に分類される典型的な曲線であって、試料17がナノワイヤー形状であることを示し、TEM観察の結果と合致した。

(実施例10) 金属アルコキシドとして褐色のトリメトキシプロパノールオルトフェリト($Fe(OMe)_3$)を用い、その0.5mol/kgのメトキシプロ

パノール(MP)溶液にアセチルアセトン(acac)を鉄とのモル比で1:1となるように加えた鉄アルコキシド溶液を調整した。この溶液は褐色のままであった。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、鉄とLAHCのモル比が8:1となるように加えた。混合溶液は黒色となった。353Kで3日間反応させたところ、反応1日後から黒褐色の沈殿が下部に析出して収縮するのが観察された。このものを乾燥した後、773Kで4時間焼成し、試料18とした。

【0080】試料18のTEM像および電子線回折像を図12(a)(b)に、XRDの結果を(c)に示した。TEM像から直径30~50nm、長さ100~300nmのナノワイヤーの形成が確認された。電子線回折およびXRDの結果から、ナノワイヤーは菱面体晶のヘマタイト(Fe_2O_3)であることが確認された。また、試料18の結晶化は、乾燥の段階で既に起こっていることが分かった。焼成により菱面体晶以外の結晶構造がなくなり、完全な結晶となることが示された。

(実施例11) 出発材料として、価電子数4の金属のアルコキシドであるテトラブトキシハフニウムとテトラブトキシジルコニウムの2種類の金属アルコキシドを用いた。まず、テトラブトキシハフニウムの0.5mol/kgのブタノール(BuOH)の溶液に、テトラブトキシジルコニウムの0.5mol/kgのブタノール(BuOH)の溶液をモル比で1:1で加え、アセチルアセトン(acac)を全金属(Hf+Zr)とのモル比で1:1となるように加えて(Hf+Zr)のアルコキシド溶液を調整した。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、(Hf+Zr)とLAHCのモル比が4:1となるように加えて混合し、反応させると2~3時間後にゲル化した。このゲル化物を353Kで7日間反応させた後に353Kで乾燥させ固化体とした。この固化体を773Kで4時間焼成し、試料19とした。試料19のTEM像および電子線回折像を図13(a)(b)に、XRDの結果を表3に示した。

【0081】

【表3】

混合系: ZrO_2+HfO_2		ZrO_2		HfO_2		単独系: ZrO_2	
試料 19 実測値		JCPDS(単斜晶)		JCPDS(単斜晶)	試料 1 4 実測値	JCPDS(立方晶)	試料 1 6 実測値
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
3.715	62	5.04	6	5.07	20	2.995	100
		3.69	18	3.68	40	2.635	10
		3.63	14	3.61	30	2.574	13
3.177	100	3.16	100	3.15	100	2.134	2
2.855	96	2.834	65	2.82	100	1.841	23
2.614	63	2.617	20			1.820	13
		2.598	12	2.59	60	1.582	8
2.548	53	2.538	14	2.52	50	1.555	15
		2.488	4	2.48	20	1.498	4
2.323	28	2.328	6	2.32	50	1.287	2
		2.285	2				
		2.252	4			1.194	4
2.222	38	2.213	14			1.182	2
				2.196	60	1.173	2
		2.182	6	2.171	30		1.178
2.011	28	2.015	8	2.006	30	1.055	2
		1.989	8	1.981	40		1.142
		1.845	18	1.838	60		1.041
1.822	57	1.818	12				0.992
		1.801	12	1.807	60		0.981
				1.794	20		0.905
		1.780	6	1.768	30		0.861
1.687	38	1.691	14	1.684	50		
1.657	47	1.656	14	1.653	60		
		1.640	8	1.634	40		
1.601	33	1.608	8	1.600	40		
		1.591	4				
		1.581	4	1.580	30		
1.539	41	1.541	10	1.533	50		
1.499	38	1.508	6	1.501	40		
		1.495	10	1.486	40		
		1.476	6	1.467	50		
		1.447	4	1.439	30		
1.420	34	1.420	6	1.410	50		
		1.358	2	1.352	20		
		1.348	2				
1.321	27	1.321	2	1.318	40		
		1.309	2	1.299	10		
		1.298	2	1.295	30		
		1.269	2				
1.264	23	1.261	2	1.263	10		
				1.256	20		
				1.237	10		
1.153	24						
1.108	27					1.158	22
1.030	26					1.099	23
1.008	25					1.028	24
0.93	24					1.013	26
						0.996	20

【0082】この試料19は単斜晶の結晶のナノチューブであることが確認された。実施例8で得られたジルコニア（試料16）は単独の系ではナノワイヤー形状で立方晶であり、実施例6で得られた二酸化ハフニウム（ HfO_2 ）（試料14）は単独の系ではナノチューブ形状で単斜晶であったが、この試料19のようにZrはHfとの混合系とすることでその酸化物は形状および結晶系が変化することがわかった。

【0083】また試料19、16、14の面間隔dの実測値は、参照として二酸化ハフニウムの単斜晶およびジルコニアの単斜晶のJCPDSカードのd値と比較した。二酸化ハフニウムのJCPDS参照データは、単独系である試料14とよく一致しているが、複合系である試料19とはずれが大きい。試料19では、試料14で見られるd=1.577および1.349のピークが欠落していた。また、試料19のd値はジルコニア単斜晶のJCPDS参照データと比較的良く一致するが、参照

データのd=2.598及び1.801のピークが欠落していた。

【0084】以上の結果から、試料19は、 HfO_2 と ZrO_2 がそれぞれ独立に単斜晶と立方晶を形成したものではなく、両者が複合して単斜晶に変化し、 HfO_2 の単斜晶の金属原子の一部がZrによって置換された構造であることが示された。

（実施例12）出発材料として、価電子数4の金属のアルコキシドであるテトラブチルオルトスタネートとテトライソプロピルオルトチタネートの2種類の金属アルコキシドを用いた。まず、テトラブチルオルトスタネートの0.5mol/kgのブタノール（BuOH）の溶液に、テトライソプロピルオルトチタネートをモル比で1:1で加え、その溶液に全金属（Sn+Ti）とacacのモル比が1:1になるようにacacを加えて（Sn+Ti）のアルコキシド溶液を調整した。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩（LAHC）水溶液

を、313Kで、(Sn+Ti)とLAHCのモル比が4:1となるように加えて混合した。混合溶液は2時間でゲル化し、そのゲル化物を353Kで7日反応させた後に353Kで乾燥して固化体とした。この固化体を773Kで4時間焼成して試料20とした。試料20のT

EM像および電子線回折像を図14(a)(b)に、XRDの結果を表4に示した。

【0085】

【表4】

混合系: SnO ₂ +TiO ₂		TiO ₂		SnO ₂		単独系: TiO ₂	
試料20実測値	JCPDS (ルチル)	JCPDS (正方晶)	試料15実測値	JCPDS (7ナナゼ)	実施例7実測値		
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3.373	100			3.351	100	3.52	100
3.261	45	3.247	100			2.431	10
2.658	76			2.644	80	2.378	20
		2.487	50			2.332	10
2.374	28			2.369	25	1.892	35
		2.297	8	2.309	6	1.700	20
		2.188	25			1.667	20
				2.120	2	1.493	4
		2.054	10			1.481	14
1.770	74			1.765	65	1.364	6
1.679	28	1.687	60	1.675	18	1.338	6
		1.624	20			1.280	2
1.599	12			1.593	8	1.265	10
1.502	21			1.498	14	1.251	4
		1.479	10			1.189	2
		1.453	10			1.173	2
1.442	23			1.439	18	1.166	6
		1.424	2			1.161	4
1.418	27			1.415	16	1.060	2
		1.360	20			1.052	4
		1.347	12			1.044	4
1.323	11			1.322	8	1.018	2
		1.304	2			1.007	2
		1.244	4			0.997	2
1.215	15			1.215	12	0.956	4
		1.201	2			0.946	4
				1.184	4	0.925	2
1.155	12	1.170	6			0.919	2
		1.148	4	1.155	8	0.914	2
		1.114	2			0.897	4
1.093	15	1.094	8	1.117	4	0.889	2
1.082	17	1.083	4	1.092	8	0.882	2
1.059	14			1.081	8	0.879	2
		1.043	6	1.059	4	0.846	2
1.038	10	1.036	6			0.831	2
		1.027	4	1.036	4	0.827	4
		0.9703	2			0.810	2
				0.9505	8	0.797	4
0.950	14			0.9291	4	0.793	2
				0.9143	4		
0.908	15	0.9072	4				
		0.8892	8	0.9081	8		
0.882	14						
		0.8774	8	0.8819	8		
		0.8437	6	0.8814	6		
				0.8480	6		
		0.8292	8	0.8375	2		
		0.8196	12	0.8251	4		
		0.8120	2				
				0.8125	2		
				0.8026	6		
		0.7877	2				

【0086】この試料20は正方晶のナノチューブであることが確認された。試料20と、実施例7の単独系で得られたSnO₂（試料15）、実施例1のチタニアナノチューブの面間隔dを、SnO₂とTiO₂のJCPDSカードのd値と比較した。SnO₂JCPDSカードの面間隔dは、単独系の試料15および混合系の試料20共に良く一致した。しかし、試料20は、試料15で見られるd=2.310、2.118および1.117のピークが欠落しており、SnO₂の正方晶である試料15にはみられないd=3.261のピークが観測された。この試料20のd=3.261のピークは、ルチル型のチタニアのJCPDSデータの第一ピークであるd

=3.247に近いが、試料20にはルチル型のチタニアの他のピークであるd=2.487、2.188、1.624および1.360が欠落している。以上の結果から、試料20は、SnO₂とTiO₂がそれぞれ独立に正方晶とアナターゼを形成したものではなく、両者が複合して正方晶に変化し、SnO₂の正方晶の金属原子の一部がTiによって置換された構造の金属酸化物であることが示された。

（実施例13）出発材料として、価電子数4の金属のアルコキシドであるテトラブチルオルトスタネートと、価電子数2の金属のアルコキシドであるジメトキシプロピルジシケイトの2種類の金属アルコキシドを用いた。ま

ず、テトラブチルオルトスタネートの0.5mol/kgのブタノール(BuOH)の溶液に、Snとacacのモル比が1:1になるようにacacを加え、さらにジメトキシプロピルジシロキサンをSn:Znのモル比が1:1となるように加えて(Sn+Zn)のアルコキシド溶液を調整した。Znはacacで修飾しなかった。この溶液と0.1Mラウリルアミン塩酸塩(LAHC)水溶液を、313Kで、(Sn+Zn)とLAHCのモ

ル比が4:1となるように加えて混合すると白色となり、ゲル化した。このゲル化物を353Kで7日反応させた後に取り出して353Kで乾燥し固化体とした。この固化体を773Kで4時間焼成し、試料21とした。この試料21のTEM像および電子線回折像を図15(a)(b)に、XRDの結果を表5に示した。

【0087】

【表5】

混合系: ZnO+SnO ₂		ZnO		単独系: SnO ₂			
試料21実測値		JCPDS		JCPDS (正方晶)		試料15実測値	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3.386	82	3.39	10	3.351	100	3.377	99
		3.11	30				
2.84	50	2.89	20				
2.668	100	2.66	100	2.644	80	2.658	97
2.624	86						
2.496	73	2.46	50	2.369	25	2.383	33
2.388	29			2.309	6	2.310	17
		2.30	20				
		2.15	30	2.120	2	2.118	11
		2.03	10				
1.924	24	1.91	50	1.765	65	1.768	100
1.774	85			1.675	18	1.683	29
1.683	24	1.68	50				
1.631	31			1.593	8	1.593	16
1.599	18						
		1.57	90	1.498	14	1.496	25
1.504	22						
1.482	45	1.48	60	1.439	18	1.439	27
1.444	31			1.415	16	1.417	31
1.420	28						
1.383	24						
1.363	15	1.35	60	1.322	8	1.324	14
1.325	16			1.215	12	1.217	21
1.220	18			1.184	4	1.188	10
		1.17	10	1.155	8	1.154	17
1.157	14						
		1.14	10	1.117	4	1.117	9
				1.092	8		
1.092	24	1.09	10	1.081	8	1.081	20
				1.059	4	1.060	10
1.044	12						
1.036	10			1.036	4	1.036	7
1.018	10	1.02	20				
0.978	11			0.9305	8	0.9300	16
0.950	19			0.9291	4	0.9300	9
				0.9143	4		
				0.9081	8	0.9080	18
0.908	23	0.91	20	0.8819	8	0.8820	18
0.883	20			0.8814	6		
				0.8480	6	0.8480	13
				0.8375	2		
				0.8261	4		
				0.8125	2		
				0.8026	6		

【0088】この試料21はナノチューブであることが確認された。この試料21には、SnO₂の正方晶系及びZnOのJCPDS参照データに見られる面間隔と対応するピークが多くみられるが、参照データには見られないd=1.631および1.383の二つのピークが観測された。また、ZnOの参照データのd=1.57のピークは試料21のデータから欠落している。以上の結果から、試料21はSnO₂とZnOがそれぞれ独立に結晶を形成したものではなく、両者が複合して別の結

晶構造をとったものであることがわかる。

(実施例14) 実施例1で得られたゼラチン状の析出物を、イソプロピルアルコールで洗浄して遠心分離により界面活性剤を取り除き、適切な粘度を有するペースト状物質を得た。このペースト状物質を、透明導電性膜としてのフッ素ドーピングを施した酸化錫の両サイドに厚さ約100μmのテープを貼ってなる基板の上に滴下し、ガラス棒で延ばしながら塗布した。次いでこの基板を乾燥し、テープを取り外した後、300~450℃で30分

～2時間程度焼成してチタニア膜付き基板を得た。

【0089】このチタニア膜付き基板を50℃に保ちながら、増感色素である 3×10^{-4} Mのルテニウム色素($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$, $\text{L}=4, 4'$ -ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジン)の脱水エタノール溶液に一晩漬け、チタニア層に増感色素を吸着させた。この増感色素を担持したチタニア膜付き基板を電極とし、白金蒸着膜を対極として張り合わせ、その間隙を電解質溶液(0.03Mの I_2 , 0.3Mの LiI のアセトニトリル溶液)で満たして色素増感太陽電池を作製した。この色素増感太陽電池にAM1.5の擬似太陽光($100\text{mW}/\text{cm}^2$)を照射し、両電極間の電流-電圧特性を測定した。その結果、開放電圧は種々の実験条件の変化によらずほぼ0.6Vで一定であったので、エネルギー変換効率は主に短絡電流密度の大小で決定されることがわかった。

【0090】この色素増感太陽電池と、公知であるグレッツェルらの方法により作製した色素増感太陽電池P-25について、膜厚に対する短絡電流密度の変化を図16に示した。図16より、膜厚が5 μm 以下の領域で

は、この出願の発明により作製した色素増感太陽電池の方が、公知の色素増感太陽電池P-25に比べて2倍近い電流密度を持つことが示された。

(実施例15) 実施例5で得られた CeO_2 、実施例7で得られた SnO_2 、および実施例9で得られた GeO_2 を触媒として用い、プロパン(C_3H_8)の酸化反応に対する触媒活性の評価を行った。触媒活性の評価方法は、実施例で得られた CeO_2 、 SnO_2 、および GeO_2 と、市販の CeO_2 、 SnO_2 、および GeO_2 の各々50mgを石英砂450mgで希釈し、400℃において50ml/min.の空気を30分間流して前処理を行い、その後 C_3H_8 、 N_2 、 O_2 の混合ガスを C_3H_8 : N_2 : $\text{O}_2=10:32:8$ の割合で計50ml/min.流して C_3H_8 の分解生成物量を分析することで調べた。生成物分析はメタナイザーを備えたFID型のガスクロマトグラフで行った。その結果を図17、図18、表6に示した。

【0091】

【表6】

分解生成物			CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	HCHO	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
市販の試料	SnO ₂	Converted to FID	6875232	17174	44095	1273	0	288	0	6812402
		Yield/%	0.91	0.25	0.64	0.02	0.00	0.00	0.00	99.09
		Selectivity/%	100.00	27.33	70.18	2.03	0.00	0.46	0.00	
	GeO ₂	Converted to FID	6986604	3163	1687	16	0	0	0	6981738
		Yield/%	0.07	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	99.93
		Selectivity/%	100.00	65.00	34.67	0.33	0.00	0.00	0.00	
	CeO ₂	Converted to FID	6915074	6727	25935	131	0	0	0	6882281
		Yield/%	0.47	0.10	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	99.53
		Selectivity/%	100.00	20.51	79.09	0.40	0.00	0.00	0.00	
実施例で得られた試料	SnO ₂	Converted to FID	7083579	34774	118238	0	826	0	0	6929741
		Yield/%	2.17	0.49	1.67	0.00	0.01	0.00	0.00	97.83
		Selectivity/%	100.00	22.60	76.86	0.00	0.54	0.00	0.00	
	GeO ₂	Converted to FID	7266263	4787	949	57	0	0	0	7260470
		Yield/%	0.08	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	99.92
		Selectivity/%	100.00	82.63	16.38	0.98	0.00	0.00	0.00	
	CeO ₂	Converted to FID	7027958	14488	33541	178	254	0	15851	6963646
		Yield/%	0.92	0.21	0.48	0.00	0.00	0.00	0.23	99.08
		Selectivity/%	100.00	22.53	52.15	0.28	0.39	0.00	24.65	

【0092】実施例で得られた SnO_2 、 GeO_2 、 CeO_2 (図18)はいずれも市販のもの(図17)と比較して高収率が得られることが確認された。特に SnO_2 は2倍以上、 GeO_2 も約2倍の収率を示した。さらに、 CeO_2 については、市販の試料がCO(0.10%), CO₂(0.37%)の収率であるのに対し、実施例で得られた試料はC₃H₆(0.23%), CO(0.21%), CO₂(0.48%)であり、分解生成物の組成も好ましいことが確認された。

【0093】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0094】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、ナノチューブ形状を有し、比表面積が大きく、光触媒活性の高いアナターゼ相の二酸化チタンとその製造方法が提供される。さらに、この出願の発明は、ナノチューブあるいはナノワイヤー形状を有し、比表面積が大きな金属酸化物と、それらの製造方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】TIPT、LAHC、acac混合溶液の反応の状態を、(a) SAXSにより測定した結果と、(b) SAXS結果をフラクタル分析した結果とを例示した図である。

【図2】チタニアナノチューブ試料の、(a) (b) TEM像、および(c) SEM像を例示した図である。

【図3】チタニアナノチューブ試料のX線回折の結果を例示した図である。

【図4】チタニアナノチューブ試料の、(a) BET法による窒素吸着等温線と、(b) 孔径分布を例示した図である。

【図5】チタニアナノチューブ試料粉末の光活性触媒性能の評価結果を例示した図である。

【図6】チタニアナノチューブ試料粉末と、標準チタニア粉末の光活性触媒性能の評価結果を例示した図である。

【図7】実施例において作製したセリアナノチューブの(a) TEM像と、(b) BET法による窒素吸着等温線、(c) XRDの結果を例示した図である。

【図8】実施例において作製した二酸化ハフニウムナノチューブの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、(c) XRDの結果を例示した図である。

【図9】実施例において作製した二酸化錫ナノワイヤーの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、(c) XRD、(d) BET法による窒素吸着等温線を例示した図である。

【図10】実施例において作製した二酸化ジルコニウムナノワイヤーの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、(c) XRDの結果を例示した図である。

【図11】実施例において作製した二酸化ゲルマニウムナノワイヤーの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、

(c) XRD、(d) BET法による窒素吸着等温線を例示した図である。

【図12】実施例において作製した酸化鉄ナノワイヤーの(a) TEM像、(b) 電子線回折像、(c) XRDの結果を例示した図である。

【図13】実施例において作製したHfとZrのナノチューブ形状の酸化物の(a) TEM像、(b) 電子線回折像を例示した図である。

【図14】実施例において作製したTiとSnのナノチューブ形状の酸化物の(a) TEM像、(b) 電子線回折像を例示した図である。

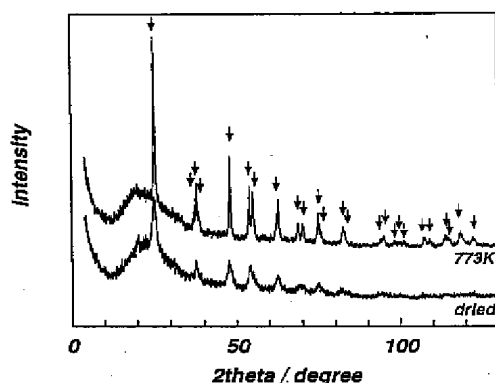
【図15】実施例において作製したSnとZnのナノワイヤー形状の酸化物の(a) TEM像、(b) 電子線回折像を例示した図である。

【図16】実施例において作製した(a) この出願の発明の二酸化チタンを用いた色素増感太陽電池と、(b) 公知の色素増感太陽電池P-25の、二酸化チタン層の膜厚と短絡電流密度の関係を例示した図である。

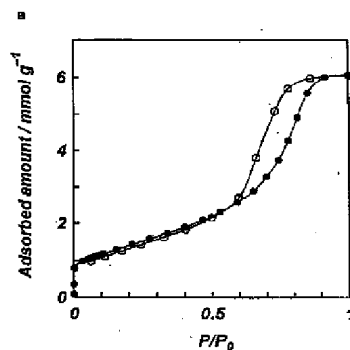
【図17】市販の CeO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 の、プロパン(C_3H_8)の酸化反応に対する触媒活性の評価結果を例示した図である。

【図18】実施例で得られた CeO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 の、プロパン(C_3H_8)の酸化反応に対する触媒活性の評価結果を例示した図である。

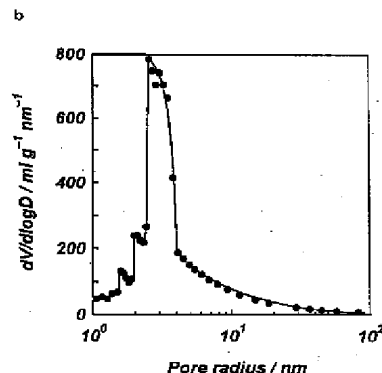
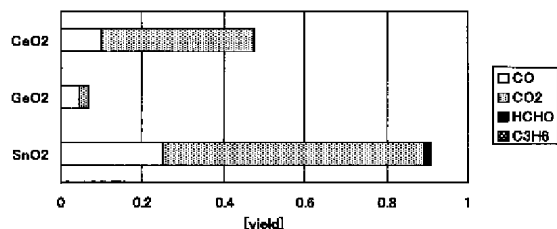
【図3】



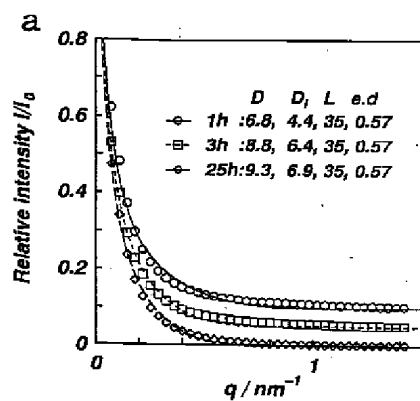
【図4】



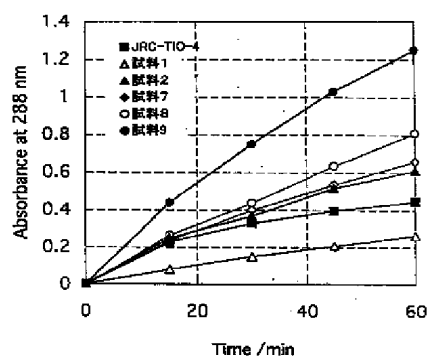
【図17】



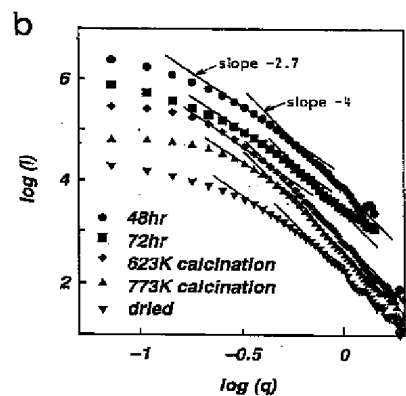
【図1】



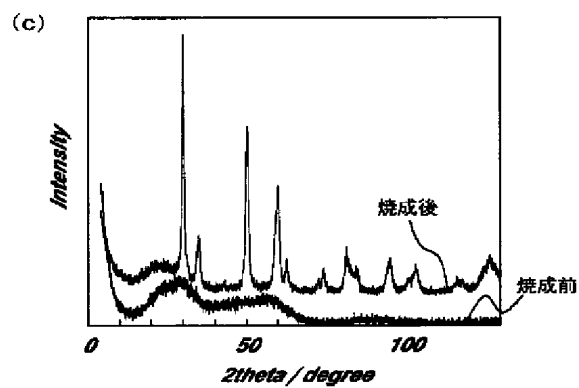
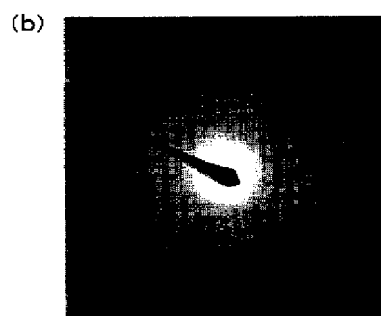
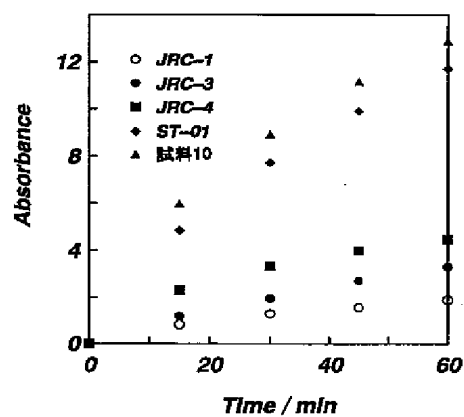
【図5】



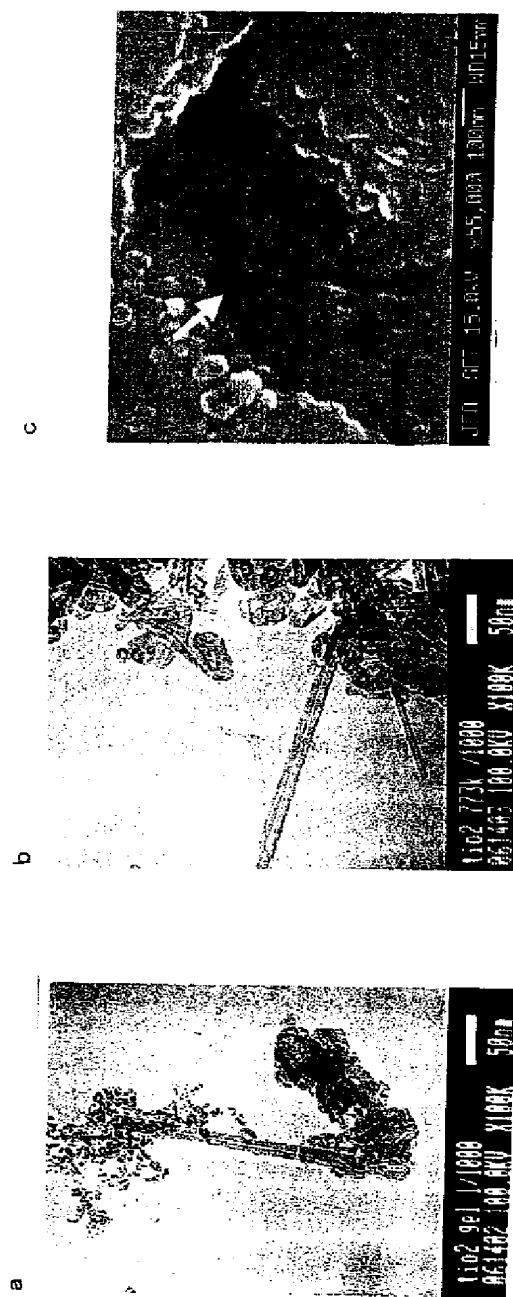
【図10】



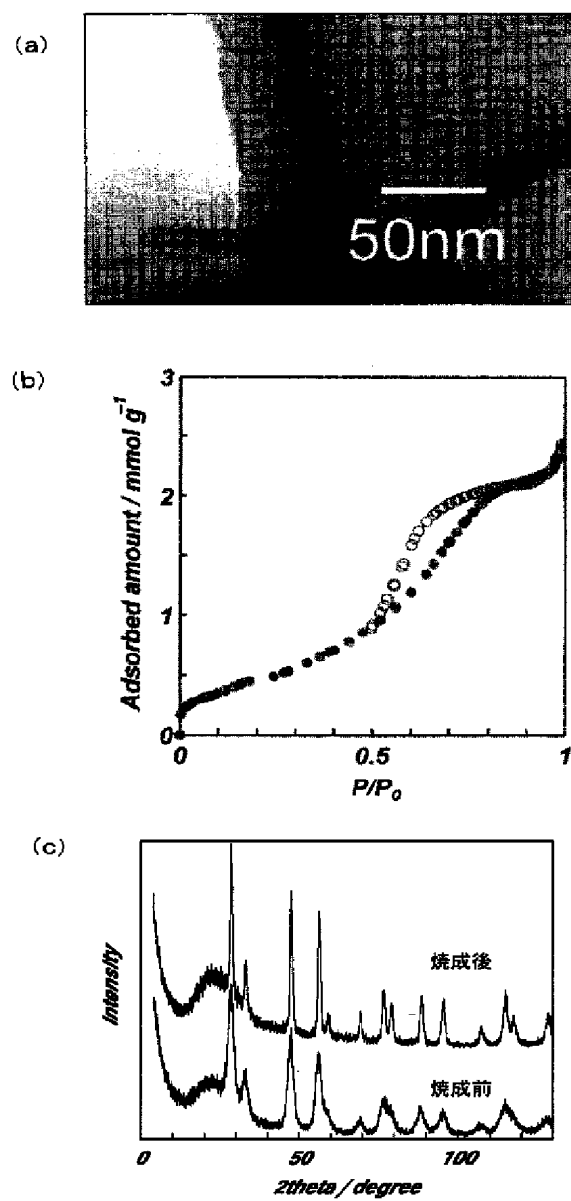
【図6】



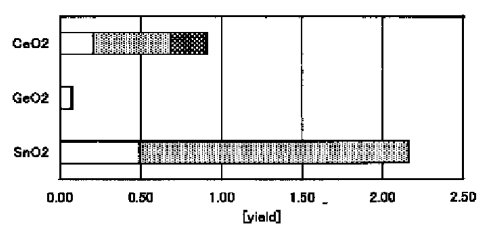
【図2】



【図7】

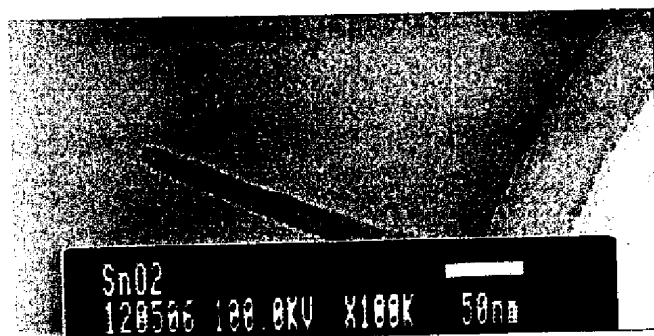


【図18】

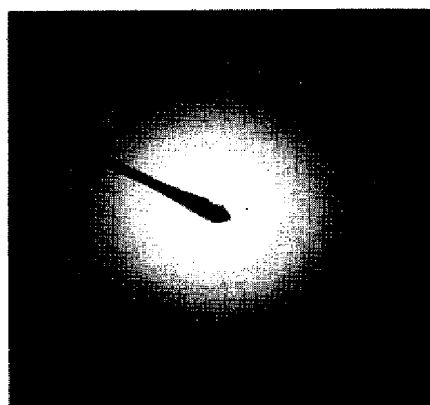


【図8】

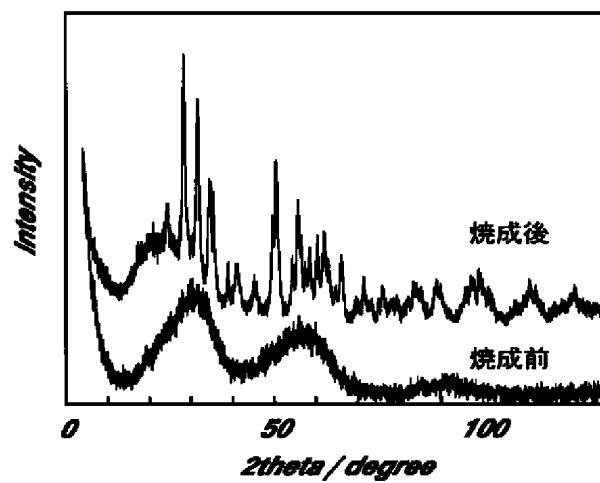
(a)



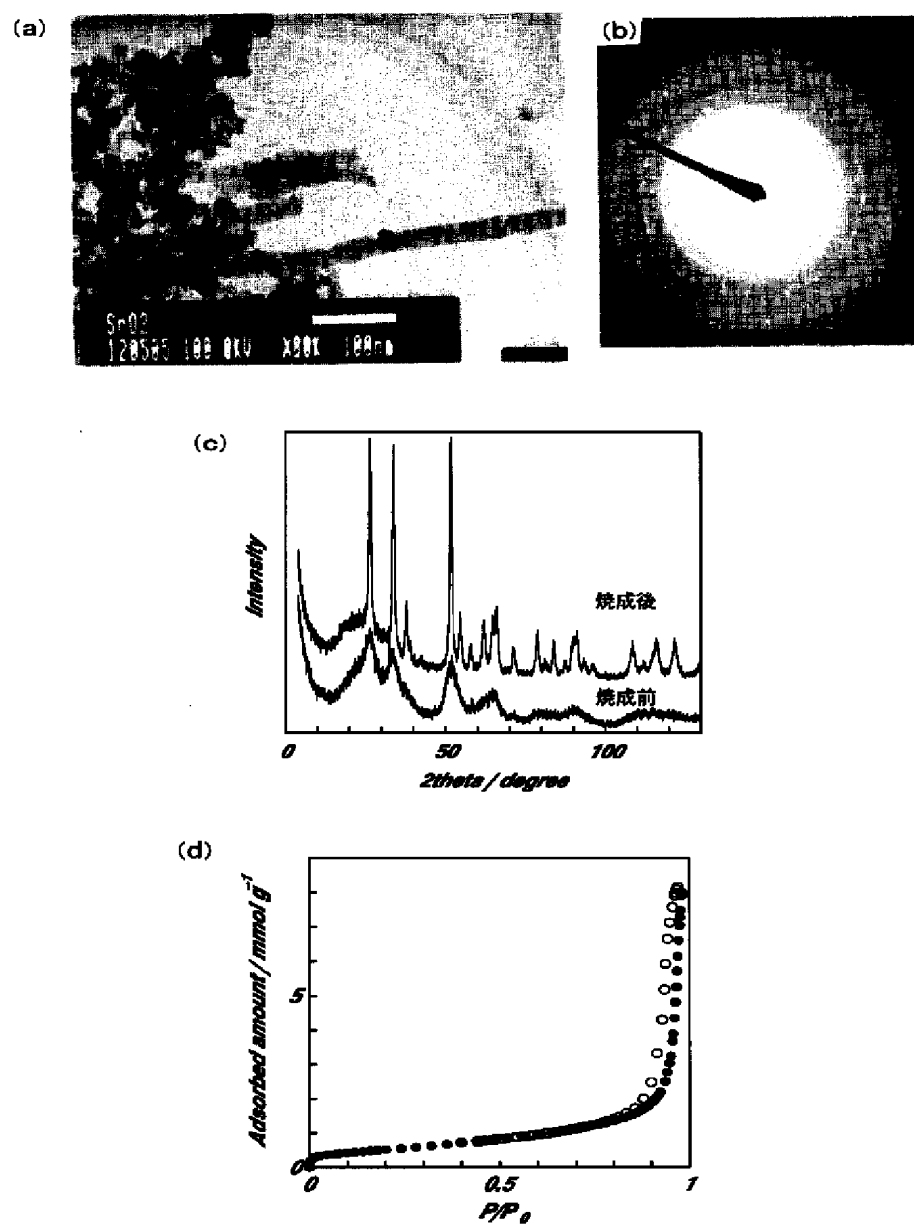
(b)



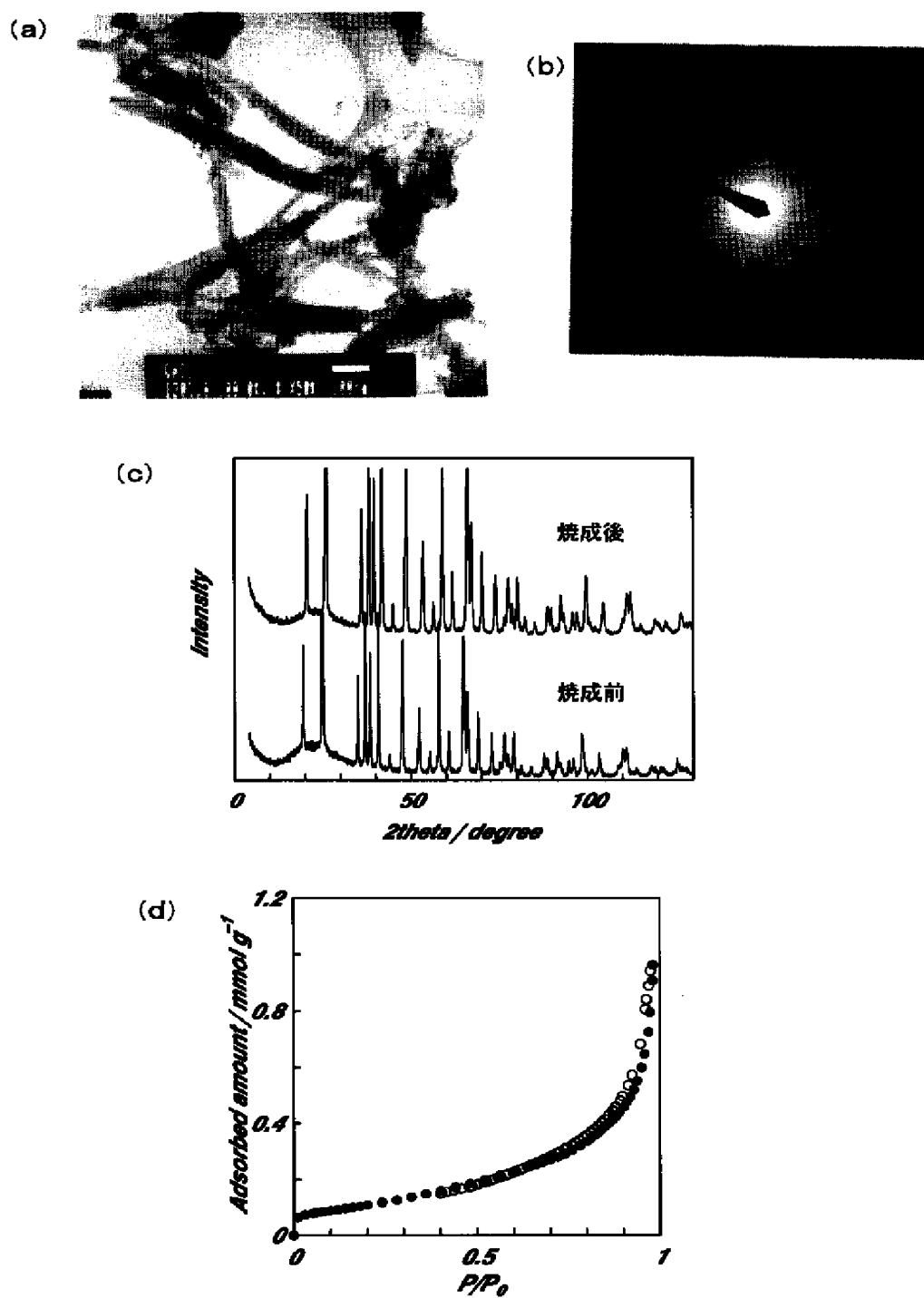
(c)



【図9】

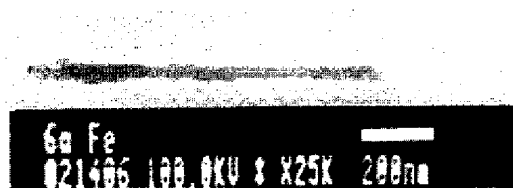


【図11】



【図12】

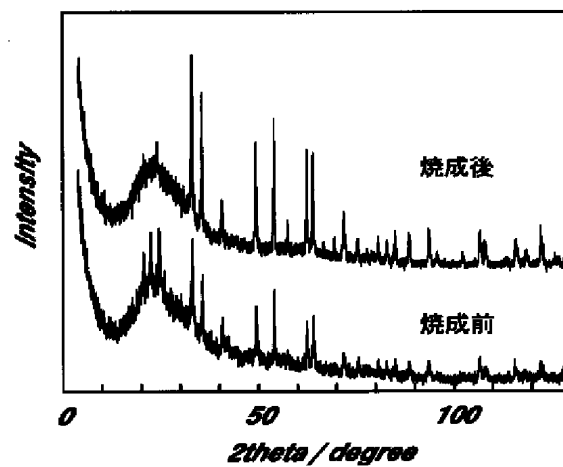
(a)



(b)



(c)

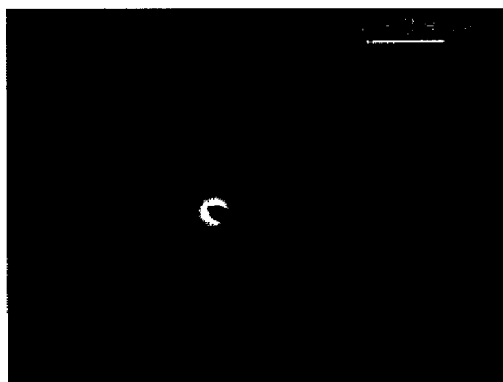


【図13】

(a)

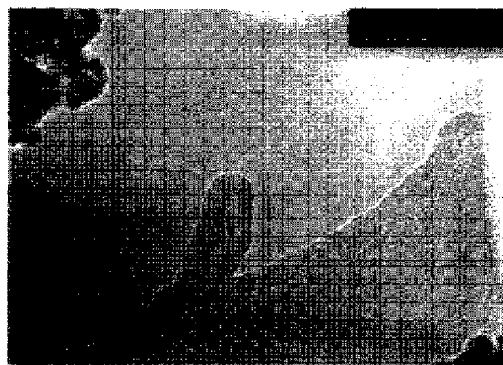


(b)



【図14】

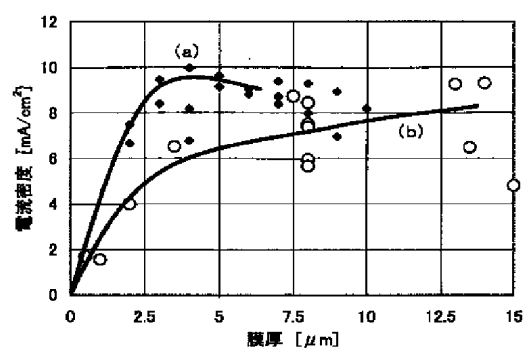
(a)



(b)

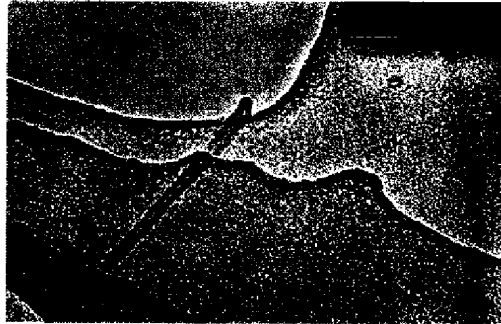


【図16】



【図15】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマード (参考)
C O 1 G	25/02	C O 1 G	5 F 0 5 1
	27/02		5 H 0 3 2
	49/06		A
H O 1 L	31/04	H O 1 M	P
// H O 1 M	14/00	H O 1 L	Z

(72)発明者 村田 雄輔
京都府京都市伏見区深草大島屋敷町30-1
-31 米市館413

F ターム(参考) 4G002 AA03 AB02
4G042 DB11 DD01 DE09
4G047 CA02 CB06 CD05
4G048 AA02 AB02 AC01 AC05 AD01
AE08
4G076 AA02 AB13 BA14 BC02 CA07
5F051 AA14 FA01 FA03 FA06
5H032 AA06 BB00 BB02 EE02 EE16
HH00 HH01